

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

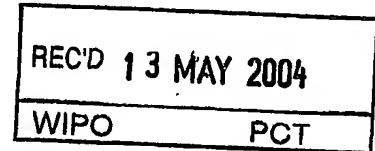
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 8月 8日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-206714

[ST. 10/C]: [JP2003-206714]

出 願 人  
Applicant(s): 東洋製罐株式会社

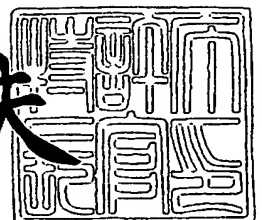


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 03-P-070

【提出日】 平成15年 8月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐  
グループ総合研究所内

【氏名】 稲垣 肇

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐  
グループ総合研究所内

【氏名】 並木 恒久

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐  
グループ総合研究所内

【氏名】 家木 敏秀

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐  
グループ総合研究所内

【氏名】 小林 亮

【特許出願人】

【識別番号】 000003768

【氏名又は名称】 東洋製罐株式会社

【代表者】 三木 啓史

【代理人】

【識別番号】 100075177

【弁理士】

【氏名又は名称】 小野 尚純

【選任した代理人】

【識別番号】 100113217

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥貫 佐知子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009058

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0300820

【包括委任状番号】 0207689

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマCVD法による蒸着膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機金属化合物と酸化性ガスとを反応ガスとして用いたプラズマCVD法により基体表面に形成した蒸着膜において、

該蒸着膜は、基板側に位置するバリアー層領域と、該バリアー層領域表面に位置する外表面保護層領域とを有しており、

前記有機金属化合物に由来する金属元素(M)、酸素(O)及び炭素(C)の3元素基準で、前記バリアー層領域は、(M+O)濃度が外表面保護層領域よりも高く、且つ該バリアー層領域と外表面保護層領域の界面部分で(M+O)濃度が実質上連続的に変化しているとともに、前記外表面保護層領域は、(C)濃度が15元素%以上であることを特徴とする蒸着膜。

【請求項2】 前記バリアー層領域と基板表面との間に、(M+O)濃度がバリアー層領域よりも低く且つ(C)濃度が20元素%以上の接着層領域を有している請求項1に記載の蒸着膜。

【請求項3】 前記有機金属化合物が有機ケイ素化合物であり、金属(M)がケイ素(Si)である請求項1または2に記載の蒸着膜。

【請求項4】 前記基体がプラスチックである請求項1乃至3の何れかに記載の蒸着膜。

【請求項5】 請求項1乃至4の何れかに記載の蒸着膜が内面に形成されていることを特徴とするプラスチックボトル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】

本発明は、プラスチックボトルなどの基体表面にプラズマCVD法によって形成される蒸着膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、各種基体の特性を改善するために、その表面にプラズマCVD法による

蒸着膜を形成することが行われている。例えば、包装材料の分野では、容器などのプラスチック基材に対して、プラズマCVD法により蒸着膜を形成させて、ガス遮断性を向上させることが公知である。

#### 【0003】

例えば、少なくとも有機ケイ素化合物と酸素もしくは酸化力を有するガスを用い、プラズマCVD法によりプラスチック容器の少なくとも片側上にケイ素酸化物と、炭素、水素、ケイ素及び酸素の中から少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有するバリアー層（蒸着膜）を形成する際に有機ケイ素化合物の濃度が変化することを特徴とするプラスチック容器の製造方法が知られている（特許文献1参照）。

#### 【0004】

また、基材と、前記基材の片面または両面に形成された蒸着膜からなるガスバリアー層と、前記ガスバリアー層上に形成され、撥水性を有する膜からなる撥水層とを有することを特徴とするガスバリアーフィルムも知られている（特許文献2参照）。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開2000-255579号公報（特許請求の範囲）

##### 【特許文献2】

特開2003-53873号公報（特許請求の範囲）

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、例えば特許文献1の方法で形成されるような蒸着膜は、酸素など、種々のガスに対するバリアー効果は優れているものの、水分透過性が高く、水分が膜中に浸透することにより、ガスバリアー性が低下してしまうという欠点があり、特に包装材料の分野では、その改善が求められている。また、特許文献2に記載されているガスバリアーフィルムは、蒸着膜であるガスバリアー層の表面に撥水層が形成されているため、水分の透過性は改善されているものの、蒸着膜であるガスバリアー層とは全く別個の層として撥水層が形成されているため、

ガスバリアー層と撥水層との間で剥離等を生じやすく、耐久性に問題があり、その実用化が妨げられているのが現状である。

#### 【0007】

従って、本発明の目的は、剥離等の問題がなく、耐久性に優れ、且つ水分に対するバリアー効果にも優れたプラズマCVD法による蒸着膜を提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、有機金属化合物と酸化性ガスとを反応ガスとして用いたプラズマCVD法により基体表面に形成された蒸着膜において、

該蒸着膜は、基板側に位置するバリアー層領域と、該バリアー層領域表面に位置する外表面保護層領域とを有しており、

前記有機金属化合物に由来する金属元素(M)、酸素(O)及び炭素(C)の3元素基準で、前記バリアー層領域は、(M+O)濃度が外表面保護層領域よりも高く、且つ該バリアー層領域と外表面保護層領域の界面部分で(M+O)濃度が実質上連続的に変化しているとともに、前記外表面保護層領域は、(C)濃度が15元素%以上であることを特徴とする蒸着膜が提供される。

本発明によればまた、前記蒸着膜が内面に形成されたプラスチックボトルが提供される。

#### 【0009】

本発明の蒸着膜においては、

1. 前記バリアー層領域と基板表面との間に、(M+O)濃度がバリアー層領域よりも低く且つ(C)濃度が20元素%以上の接着層領域を有していること、
  2. 前記有機金属化合物が有機ケイ素化合物であり、金属(M)がケイ素(Si)であること、
  3. 前記基体がプラスチックであること、
- が好適である。

又、バリアー層領域のMとOの比(O/M)は1.8～2.4の範囲であることが、透明性及びガスバリアー性の観点から望ましい。

**【発明の実施の形態】**

本発明の蒸着膜は、有機金属化合物と酸化性ガスを反応ガスとして用いてのプラズマCVD法により所定の基体表面に形成されるものであるが、この蒸着膜は、前記有機金属化合物に由来する金属元素(M)、酸素(O)及び炭素(C)の3元素基準で表わしての元素濃度によって、基板側に位置するバリアー層領域と、該バリアー層領域上の外表面保護層領域とに区画され、好ましくは、バリアー層領域と基板表面との間に、さらに接着層領域が形成されていることにある。

**【0010】**

添付図面の図1を参照されたい。図1は、X線光電子分光分析によって測定される本発明の蒸着膜の元素組成(M, O, C)を模式的に示すものであり、この蒸着膜は、外面側から基板表面に向かって、外表面保護層領域X、ガスバリアー層領域Y及び接着層領域Zの3領域に区画されている。

**【0011】**

図1において、蒸着膜の外表面に位置する外表面保護層領域Xは、(C)濃度が15元素%以上の領域であり、カーボン量が多く有機性に富んでいる。従って、表面に有機性に富んだ領域が形成されているため、本発明の蒸着膜は、水分に対する遮断性(バリアー性)に優れている。例えば、(C)濃度が15元素%未満であると、表面領域に存在する酸素原子(O)或いはOH基の量が多く、この結果、蒸着膜の表面が親水性に富んだものとなってしまい、水分に対するバリアー性が低下し、膜中に水分が浸透し、ガスバリアー性が低下してしまう。なお、外表面保護層領域Xの(C)濃度はより好ましくは22元素%以上であり、好適には40元素%以上である。

**【0012】**

また、ガスバリアー層領域Yは、(C)濃度が5元素%未満であり、且つ(M+O)濃度が外表面保護層領域Xよりも高い領域である。即ち、蒸着膜の中心部分に形成されているこの領域Yは、有機性が低く、無機性に富んだ層であり、特に酸素に対するバリアー性が高い。例えば、有機金属化合物としてヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)などの有機ケイ素化合物を用いたときには、ガスバリアー層領域は、ケイ素酸化物を主体とするものとなる。従って、本発明の蒸着

膜は、特に酸素、炭酸ガス等のガスに対するバリアー性が要求されるプラスチック容器などの包装材料の分野に有用である。

#### 【0013】

さらに、必要により、ガスバリアー層領域Yと基板表面との間に形成される接着層領域Zは、(C)濃度が20元素%以上の領域であり、この領域も有機性が高い。即ち、ガスバリアー層領域Yは、無機性が高く、酸素バリアー性が高い半面、可撓性が低く、基板との接着性に欠ける場合がある。しかるに、有機性の高い接着層領域は、可撓性が高く、基板との接着性も良好である。従って、ガスバリアー層領域Yを、有機性の高い接着層領域Zを間に挟んで基板表面に形成することにより、接着性の低下を有効に回避することができる。

#### 【0014】

また、本発明においては、図1から理解されるように、バリアー層領域Yと外表面保護層領域Xの界面部分で(M+O)濃度が実質上連続的に変化しており、バリアー層領域Yと接着層領域Zとの間の界面部分においても、(M+O)濃度が実質上連続的に変化していることも重要な特徴である。即ち、これら界面部分では、(M+O)濃度が連続的に単調に減少或いは増加しており、このことは、各領域X、Y及びZが一体的に形成されており、隣り合う領域の間に明確な界面は形成されていないことを意味している。従って、本発明の蒸着膜は、各領域の間で剥離を生じるようなことはなく、極めて耐久性に優れ、酸素等のガスや水分に対して、長期間にわたって安定したバリアー性を示すのである。

#### 【0015】

上述したように、本発明においては、外表面保護層領域X、バリアー層領域Y及び接着層領域Zは、何れも明確な層の形で存在するものではなく、層間に明確な界面は存在しない。従って、各領域の厚みをクリティカルに規定することはできないが、蒸着膜の厚み(各領域の合計厚み)は、通常、4乃至500nmの範囲にあり、水分に対して十分な遮断性を示すためには、表面から0.2nmの深さ以上にまで外表面保護層領域Xが形成されているのがよく、ガスバリアー層領域Yは、およそ4.0nm以上の厚みを有しているのがよく、接着層領域Zは、およそ0.2nm以上の厚みを有しているのがよい。



## 【0016】

また、本発明においては、水分に対するバリアー性を一層向上させるために、外表面保護層領域Xの表面を粗面に形成しておくことが好ましい。例えば、この平均表面粗さRa (JIS B0601)を0.1乃至10.0nm程度に調整しておくことにより、水分に対するバリアー性がさらに高められる。このような粗面の形成は、例えば蒸着膜の形成に際して、グロー放電のための減圧度を調整し、比較的高い圧力下でグロー放電させることにより行うことができる。

## 【0017】

## [基体]

本発明において、上記の蒸着膜を形成すべき基体としては、ガラス、各種金属等からなるものを使用することもできるが、最も好適には、プラスチック基材が使用される。このようなプラスチックとしては、それ自体公知の熱可塑性樹脂、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンあるいはエチレン、ピロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の $\alpha$ -オレフィン同志のランダムあるいはブロック共重合体等のポリオレフィン、環状オレフィン共重合体など、そしてエチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体等のエチレン・ビニル化合物共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、ABS、 $\alpha$ -メチルスチレン・スチレン共重合体等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のポリビニル化合物、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド等や、ポリ乳酸など生分解性樹脂、あるいはそれらの混合物のいずれかの樹脂であってもよい。

## 【0018】

これらの基体は、フィルム乃至シートの形で用いることができるし、またボトル、カップ、チューブ等の容器やその他の成形品の形で使用することができる。

特に、ボトルとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルから形成された二軸延伸ブロー成形ボトルが挙げられる。勿論、本発明は上記ポリエステルのカップや二軸延伸フィルムにも同様に適用することができる。

#### 【0019】

また、プラスチック基体は、前述した熱可塑性樹脂（好ましくはオレフィン系樹脂）を内外層とし、これらの内外層の間に酸素吸収性層を有するガスバリアー性の多層構造物であってもよく、このような多層構造物の内層及び／または外層表面に、本発明の蒸着膜を形成することにより、酸素バリアー性を著しく向上させることができる。

#### 【0020】

##### [反応ガス]

本発明では、有機金属化合物及び酸化性ガスを反応ガスとして使用するが、必要により、これらとともに、炭素源となる炭化水素も併用することができる。

#### 【0021】

本発明において、有機金属化合物としては、有機ケイ素化合物が好適に使用されるが、酸化性ガスと反応して金属酸化物を形成するものであれば、有機ケイ素化合物に限定されるものではなく、例えばトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物、その他、有機チタン化合物など、種々のものを使用することができる。有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメチルシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等の有機シラン化合物、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン等の有機シロキサン化合物等が使用される。また、これらの材料以外にも、アミノシラン、シラザンなどを用いることもできる。

上述した有機金属は、単独でも或いは2種以上の組合せでも用いることができる。また、上述した有機ケイ素化合物とともに、シラン ( $\text{SiH}_4$ ) や四塩化ケ

イ素を併用することができる。

#### 【0022】

酸化性ガスとしては、酸素や $\text{NO}_x$ が使用され、キャリアーガスとしては、アルゴンやヘリウムなどが使用される。

#### 【0023】

また炭素源としては有機ケイ素化合物、有機金属化合物のほか $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 等の炭化水素を使用しても良い。

#### 【0024】

##### [蒸着膜の形成]

本発明においては、上述した反応ガスを含む雰囲気中で、基体の表面に、プラズマCVD法により蒸着膜を形成させる。

#### 【0025】

尚、プラズマCVDとは、気体プラズマを利用して薄膜成長を行うものであり、基本的には、減圧下において原料ガスを含むガスを高電界による電氣的エネルギーで放電させ、分解させ、生成する物質を気相中或いは基板上での化学反応を経て、基板上に堆積させるプロセスから成る。プラズマ状態は、グロー放電によって実現されるものであり、このグロー放電の方式によって、直流グロー放電を利用する方法、高周波グロー放電を利用する方法、マイクロ波放電を利用する方法などが知られている。

#### 【0026】

低温プラズマCVDは、

①高速電子によるガス分子の直接分解を利用しているため、生成エネルギーの大きな原料ガスを容易に解離できる、

②電子温度とガスイオン温度が異なり、電子温度は化学反応を遂行するに必要なエネルギーを有する高温であるが、イオン温度は低温である熱的非平衡状態にあり、低温プロセスが可能となる、

③基板温度が低くても比較的均一なアモルファス膜を形成できる、  
という利点を有するものであり、プラスチック基体への蒸着膜の形成にも容易に適用できるものである。

## 【0027】

本発明においては、前述した図1に示すような領域が形成されるように蒸着膜を形成しなければならない。このような手段としては、例えば反応ガスによる調整、或いはグロー放電の出力調整などの手段がある。

## 【0028】

反応ガスによる場合には、例えば有機金属化合物に比して、酸化性ガスの供給量が少ない場合には、有機金属化合物の酸化分解のレベルが低く、重合物が形成される。この結果、カーボン量の多い領域、例えば外表面保護層領域Xや接着層領域Zなどの領域を形成することができる。また、有機金属化合物に比して、酸化性ガスの供給量を多くすることにより、有機金属化合物の酸化分解が高いレベルにまで進行するため、ほぼ完全な金属酸化物が形成される。この結果、カーボン量の少ない領域、即ち、ガスバリアー層領域Yを形成することができる。さらに、外表面保護層領域Xを形成するために、炭素源となる炭化水素を供給することもできる。

## 【0029】

また、反応ガスの調整により各領域X～Zを形成する場合、(M+O)濃度が連続的に変化し、各領域間に界面が生成しないようにマイクロ波の出力と酸素の供給量のバランスを考慮しなければならない。

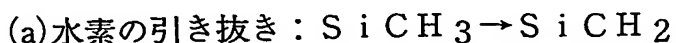
## 【0030】

また、グロー放電の出力調整による場合には、例えばプラズマ発生グロー放電を低出力で発生させると、カーボン量の多い外表面保護層領域Xや接着層領域Zなどの領域を形成することができ、高出力でグロー放電を行うと、カーボン量の少ないガスバリアー層領域Yを形成することができる。

## 【0031】

この出力変化による方法は、以下の原理に基づくものである。

例えば、有機ケイ素酸化物を例にとって説明すると、有機ケイ素化合物と酸化性ガスにより、次の反応経路を経てケイ素酸化膜が形成するものと考えられる。



(c)脱水縮合： $\text{SiOH} \rightarrow \text{SiO}$

【0032】

即ち、高出力、例えば100W以上の出力でグロー放電を実行すると、有機ケイ素化合物が(c)の段階まで一挙に反応し、この結果、酸化分解レベルが高く、カーボン量の少ないガスバリアー層領域Yが形成される。一方、低出力、例えば20乃至80W程度でグロー放電を行うと、(a)の段階で生成した $\text{SiCH}_2$ のラジカル同士の反応が生じ、有機ケイ素化合物重合体が生成し、この結果、カーボン量の多い外表面保護層領域Xや接着層領域Zが形成されることとなる。

また、グロー放電の出力調整により、各領域X～Zを形成する場合、(M+O)濃度が連続的に変化し、各領域間に界面が生成しないように、グロー放電の出力調整を連続的に変化させることが必要である。

【0033】

本発明において、プラズマ発生のためのグロー放電は、高周波電界或いはマイクロ波電界で行われる。処理すべき基体がプラスチックであるときには、高周波電界でグロー放電を行う場合、電極間距離などによって最適条件は異なり、一概に規定できないが、上記高出力領域でのグロー放電は、100W以上の出力で行うことが好ましく、マイクロ波電界でグロー放電を行う場合には、高出力でのグロー放電は、90W以上とするのがよい。

【0034】

[処理装置]

本発明において、上述した蒸着膜の形成に用いる装置は、処理すべき基体を含むプラズマ処理室と、プラズマ処理室を減圧状態に保持するための排気系と、プラズマ処理室内に処理用ガスを導入するための処理用ガス導入系と、プラズマ処理室内にプラズマを発生させるための電磁波導入系とを含んでなる。かかる装置の一例を、マイクロ波プラズマ処理装置を例にとって、その構造を図2に示した。

【0035】

図2において、全体として10で示すプラズマ処理室は、環状の基台12と、筒状側壁14と、筒状側壁14の上部を閉じている天蓋16とから構成されてい

る。

#### 【0036】

環状の基台 12 の中心部分には、第 1 の排気孔 20 が形成され、さらに、基台 12 の上面には、第 1 の排気孔 20 を取り囲むようにして環状の凹部 22 が形成され、さらに環状の凹部 22 の周囲には、環状溝 24 が形成され、環状溝 24 は、第 2 の排気孔 26 に通じている。

#### 【0037】

上記の環状の凹部 22 には、ボトル 28 を倒立状態に保持しているボトルホルダー 30 が収容されている。ボトルホルダー 30 は、図 2 から明らかな通り、倒立状態のボトル 28 の首部が嵌め込まれており、該ホルダーに保持されているボトル 28 の首部は、第 1 の排気孔 20 に通じており、第 1 の排気孔 20 からボトル 28 の首部を介して、ボトル 28 の内部にガス供給管 32 が挿入されている。

#### 【0038】

筒状側壁 14 には、マイクロ波導入口 34 が設けられており、導波管や同軸ケーブル等のマイクロ波伝送部材 36 がマイクロ波導入口 34 に接続されている。即ち、所定のマイクロ波発振器からマイクロ波伝送部材 36 を介してプラズマ処理室 10 内にマイクロ波が導入されるようになっている。

#### 【0039】

天蓋 16 には、冷却用ガス供給孔 40 が設けられており、これにより、蒸着膜の形成終了後、或いは蒸着膜の形成中に冷却用ガスが、プラズマ処理室 10 内で倒立状態に保持されているボトル 28 の底部に吹き付けられ、冷却が行われるようになっている。

#### 【0040】

また、プラズマ処理室 10 の密閉性を確保するために、基台 12 と筒状側壁 14 との界面及び筒状側壁 14 と天蓋 16 との界面には、それぞれ O-リング 42 が設けられている。また、ボトルホルダー 30 にも、ボトル 28 の内部と外部とを遮断するための O-リング 42 が設けられている。

#### 【0041】

さらに、基台 12 に形成されている第 1 の排気孔 20 及び第 2 の排気孔 26 に

は、それぞれ、マイクロ波閉じ込め用のシールド44が設けられている。また、マイクロ波閉じ込めのため、基台12、筒状側壁14及び天蓋16は、何れも金属製である。

#### 【0042】

プラズマ処理による蒸着膜の形成に際しては、先ず、倒立状態にボトル28を保持しているボトルホルダー30を基台12の環状凹部22に載置し、この状態で基台12を適当な昇降動装置で上昇させ、筒状側壁14に接着させ、図2に示されているように、密閉され且つ倒立状態のボトル28が収容されているプラズマ処理室10を構成させる。

#### 【0043】

次いで、ガス供給管32を第1の排気孔20からボトル28の内部に挿入するとともに、真空ポンプを駆動し、第1の排気孔20からの排気により、ボトル28の内部を真空状態に維持する。この際、ボトル28の外圧による変形を防止するために、ボトル28の外部のプラズマ処理室10内を、真空ポンプにより、第2の排気孔26から減圧状態にする。

#### 【0044】

ボトル28内の減圧の程度は、ガス供給管32から処理用ガスが導入され且つマイクロ波が導入されてグロー放電が発生するような減圧の程度が高いものであり、例えば1～500Pa、特に好適には5～50Paの範囲がよい。一方、ボトル28の外部のプラズマ処理室10内の減圧の程度は、マイクロ波が導入されてもグロー放電が発生しないような減圧の程度である。

#### 【0045】

この減圧状態に達した後、ガス供給管32によりボトル28内に反応ガスを導入し、マイクロ波伝送部材36を通してプラズマ処理室10内にマイクロ波を導入し、グロー放電によるプラズマを発生させる。このプラズマ中での電子温度は数万Kであり、ガス粒子の温度は数100Kであるのに比して約2桁ほど高く、熱的に非平衡の状態であり、低温のプラスチック基体に対しても有効にプラズマ処理を行うことができる。

#### 【0046】

上記の反応ガス或いはグロー放電のためのマイクロ波出力は、先に述べたように調整され、形成される蒸着膜は、ボトル内面から順に、接着層形成領域Z、ガスバリアー層領域Y及び外表面保護層Xとなり、その元素組成を、X線光電子分析法により測定すると、図1に示されたようなものとなる。尚、最後の段階で、ボトル28内の圧力を15～500Pa程度に高めることにより、外表面保護層領域の表面を粗面とし、水分に対する遮断性を高めることができる。

#### 【0047】

所定のプラズマ処理を行った後、処理用ガスの導入及びマイクロ波の導入を停止すると共に、冷却用ガス供給孔40から冷却用ガスを導入し、ボトル28の内外を常圧に復帰させ、プラズマ処理されたボトル28をプラズマ処理室10外に取り出すことにより、目的とする蒸着膜が形成されたプラスチックボトルを得ることができる。

#### 【0048】

プラズマ処理の時間は、処理すべきボトルの内表面積、形成させる薄膜の厚さ及び処理用ガスの種類等によっても相違し、一概に規定できないが、2リットルのプラスチックボトルでは、1個当たり、1秒以上がプラズマ処理の安定性から必要であり、コスト面から短時間化が要求されるが、必要であれば分のオーダーでも良い。

#### 【0049】

##### 【実施例】

本発明を次の例で説明するが、本発明はいかなる意味においても、次の例に制限されるものではない。

#### 【0050】

##### 1. 膜中の組成分析法

蒸着膜を内面に被覆したボトルの胴部の内面を、PHI社製、X線光電子分光装置(Quantum2000)により、膜の深さ方向のケイ素、酸素、炭素のそれぞれの組成分布を測定した。

尚、ケイ素濃度および酸素濃度は溶融石英( $\text{SiO}_2$ )を基準として補正し、膜厚に関しては、本蒸着膜は便宜上溶融石英( $\text{SiO}_2$ )と同様のスパッタ速度



で推測した。

#### 【0051】

### 2. 水分バリアーの評価

蒸着膜を内面に被覆したPETボトル内に、アルカリイオン水（市販のアルカリイオンの水pH8.5）500mlを室温にて充填し、シーラント付きアルミ箔積層体でボトル口部を密封して全重量（M1）を測定後、40℃90%RHの環境下に14日保存した後の全重量（M2）を測定し、M1-M2の水分透過量を確認して水分バリアー性の評価を行った。

#### 【0052】

### 3. 酸素バリアーの評価

前記水分バリアー測定後のボトルからアルカリイオン水を除去した後、酸素透過率測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN）により37℃100%RHの雰囲気下における酸素透過量を測定し、酸素バリアーの評価を行った。

#### 【0053】

### 4. 蒸着膜の密着性の評価

蒸着膜を内面に被覆したPETボトルの胴部より、15mm四方の試験片を切り出して70℃のアルカリイオン水中で2日保存した後、蛍光X線分析装置（Rigaku ZSX）にて経時における膜中のケイ素量を測定し、残存率を以て蒸着膜の密着力の評価とした。

#### 【0054】

#### 〔実施例1〕

周波数2.45GHz、最大出力1.2KWのマイクロ波電源、直径90mm、高さ50.0mmの金属型円筒形プラズマ処理室、処理室を真空にする油回転真空式ポンプ、マイクロ波を発振器からプラズマ処理室に導入する矩形導波管を有する図2に示す装置を用いた。

ガス供給管は、外径15mm、長さ150mmのポーラス構造を有する焼結体ステンレス製ガス供給管を用い、ボトルホルダーに、口径28mm、胴径64mm、高さ206mm、内容積520mlの円筒型ポリエチレンテレフタレート製のボトル（PETボトル）を設置し、処理室内のボトル外部の真空度を7KPa

、ボトル内真空度を 10 Pa とし、ヘキサメチルジシロキサン（以下 HMDSO と記す）を 3 sccm 導入後、マイクロ波発振器より 500 W のマイクロ波を発信させて PET ボトル内にプラズマを発生させてプラズマ処理を行い、接着層、バリアー層及び外面保護層から成る蒸着膜を形成した。

この蒸着膜の形成の際、接着層を形成後、酸素を 30 sccm 導入してバリアー層を形成し、次いで、酸素の供給を停止して外表面保護層を形成後、大気解放し蒸着膜の製膜を終了させた。

この時の前記膜中の組成分析法によるケイ素、酸素、炭素の膜の深さ方向における組成分布を図 3 に、ケイ素と酸素の濃度の和を Si + O として図 4 に、また、ケイ素の結合エネルギーを図 5 示す。

#### 【0055】

##### [実施例 2]

外表面保護層を形成時の酸素の供給量を 3 sccm とした以外は、実施例 1 と同様に蒸着膜を製膜した。

#### 【0056】

##### [実施例 3]

マイクロ波の出力を、接着層の形成時を 50 W、バリアー層の形成時を 500 W、外表面保護層の形成時を 50 W に変化させ、外表面保護層を形成時の酸素の供給量を 6 sccm とした以外は実施例 1 と同様に蒸着膜を製膜した。

#### 【0057】

##### [比較例 1]

外表面保護層の形成時の酸素の供給量を 9 sccm とした以外は実施例 1 と同様に蒸着膜を形成した。

このボトルの胴部の内面を、実施例 1 と同様に、ケイ素、酸素、炭素について膜の深さ方向の組成分布を測定し、図 6 に示した。また、ケイ素と酸素の濃度の和を Si + O として表記し、図 7 に示した。

#### 【0058】

##### [比較例 2]

外表面保護層の形成時の酸素の供給量を 15 sccm とした以外は実施例 1 と

同様に蒸着膜を形成した。

【0059】

[比較例 3]

外表面保護層の形成時の酸素の供給量を 30 s c c m とした以外は実施例 1 と同様に蒸着膜を形成した。

【0060】

[比較例 4]

マイクロ波の出力を、接着層の形成時を 50 W、バリアー層の形成時を 500 W、外表面保護層の形成時を 50 W に変化させ、外表面保護層を形成時の酸素の供給量を 30 s c c m とした以外は実施例 1 と同様に蒸着膜を製膜した。

【0061】

上述した実施例及び比較例の評価結果を表 1 に示すが、各比較例においては、炭素 (C) 濃度が 15 元素% 以上の外表面保護層を有する蒸着膜が形成されておらず、蒸着膜の外表面の炭素 (C) 濃度のみを表 1 中に記載した。

【0062】

【表1】

	蒸着層		外表面保護層領域の酸素濃度(元素%)	水分透過量(g/m <sup>2</sup> ·day/bottle)	酸素透過量(cc/day/bottle)	総時における酸素のケイ素量		ケイ素残存率(%)
	バリアー層の厚み(nm)	外表面保護層の厚み(nm)				保存0日区(kcps)	保存6日区(kcps)	
実施例1	12.0	1.0	15~43.7	1.29	0.018	2.92	2.87	98
実施例2	12.5	0.3	15~27.9	1.68	0.028	2.88	2.70	94
実施例3	12.6	0.02	15~16.1	1.72	0.030	2.81	2.42	86
比較例1	12.0	0	13.0	1.81	0.052	2.71	1.50	55
比較例2	12.2	0	13.3	2.06	0.058	2.77	1.45	52
比較例3	12.1	0	7.4	2.01	0.057	2.75	0.32	12
比較例4	12.3	0	6.9	2.04	0.057	2.80	0.05	2

【0063】

## 【発明の効果】

本発明のプラズマCVD法による蒸着膜は、バリアー層領域と、該バリアー層領域表面に位置する外表面保護層領域とが、界面で区画されず一体的に形成されているため、層間の剥離を生じることがなく、耐久性に優れ、しかも、表面の外表面保護層領域が水分に対する遮断性に優れているため、水分の浸透によるガスバ

リヤー性の低下も有効に防止されている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の蒸着膜の厚み方向における元素組成を示す図

【図 2】

本発明の蒸着膜を形成するためのプラズマ処理装置の構造を示す図

【図 3】

実施例 1 の蒸着膜の厚み方向における元素濃度図

【図 4】

図 3 におけるケイ素と酸素の濃度を Si+O として示した参考図

【図 5】

図 4 におけるケイ素の結合エネルギーを示した参考図

【図 6】

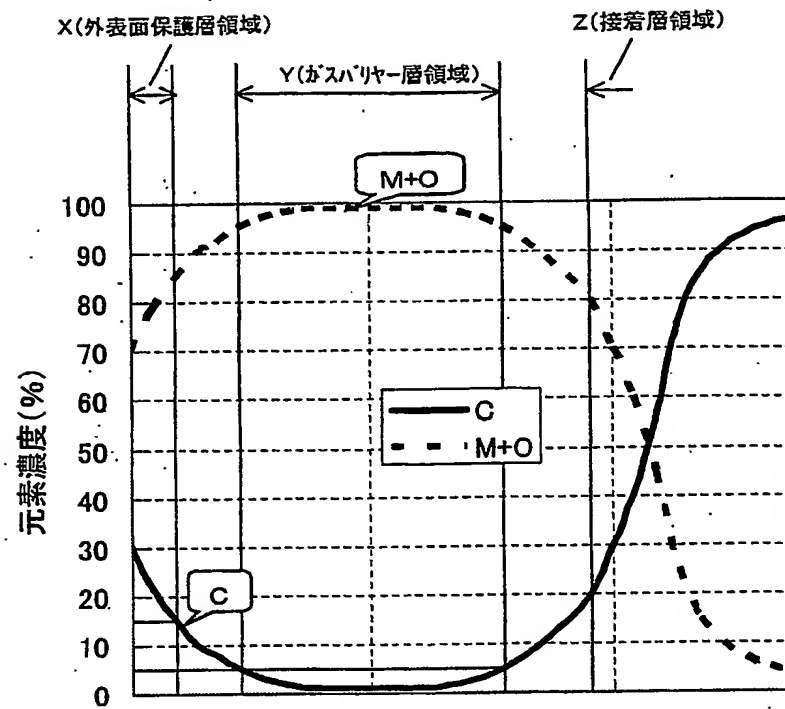
比較例 1 の蒸着膜の厚み方向における元素濃度図

【図 7】

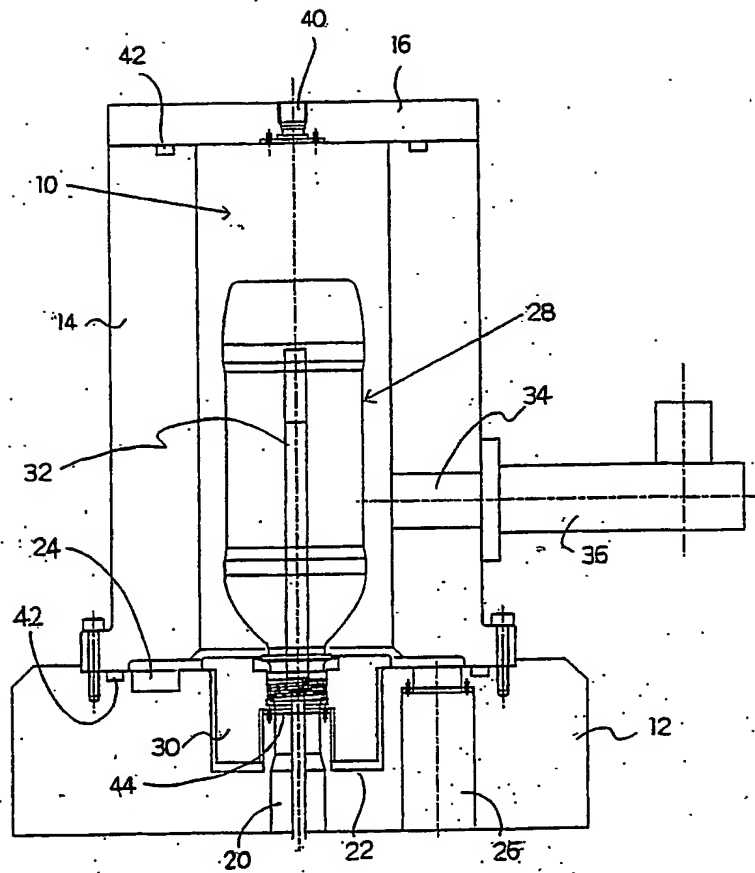
図 6 におけるケイ素と酸素の濃度を Si+O として示した参考図

【書類名】 図面

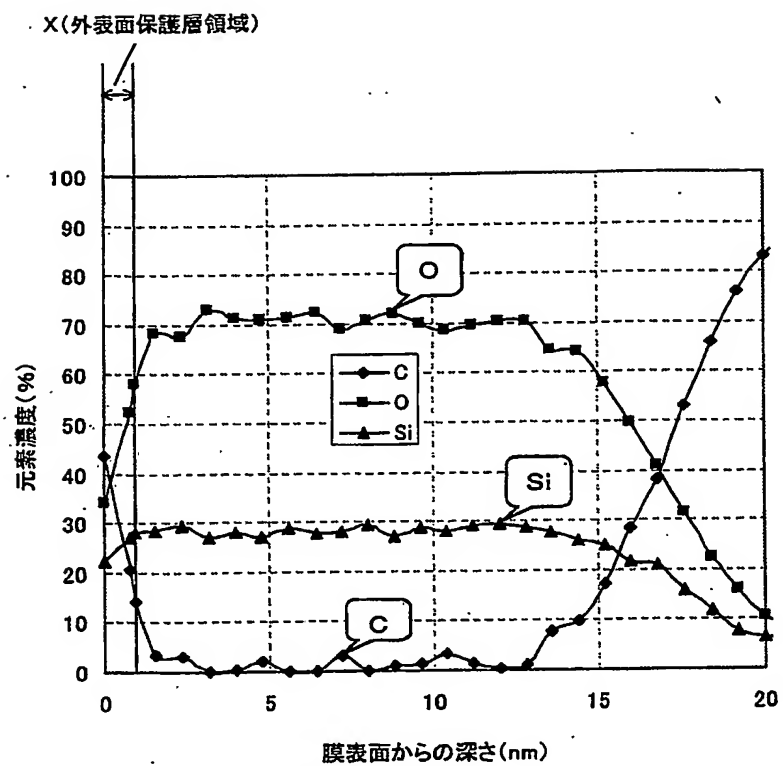
【図 1】



【図 2】

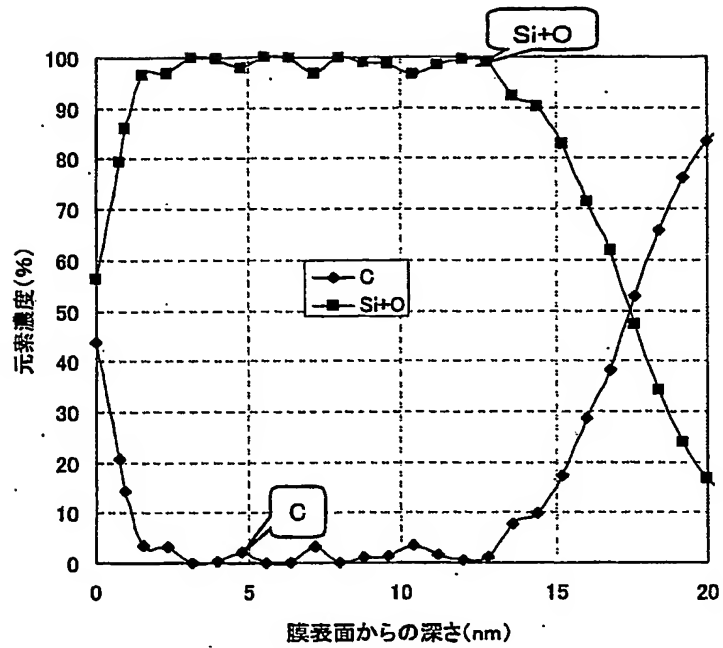


【図 3】

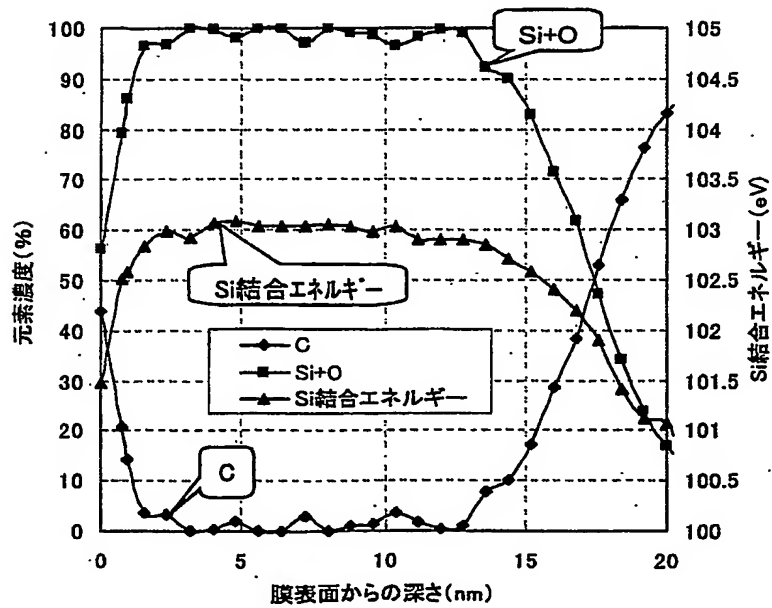




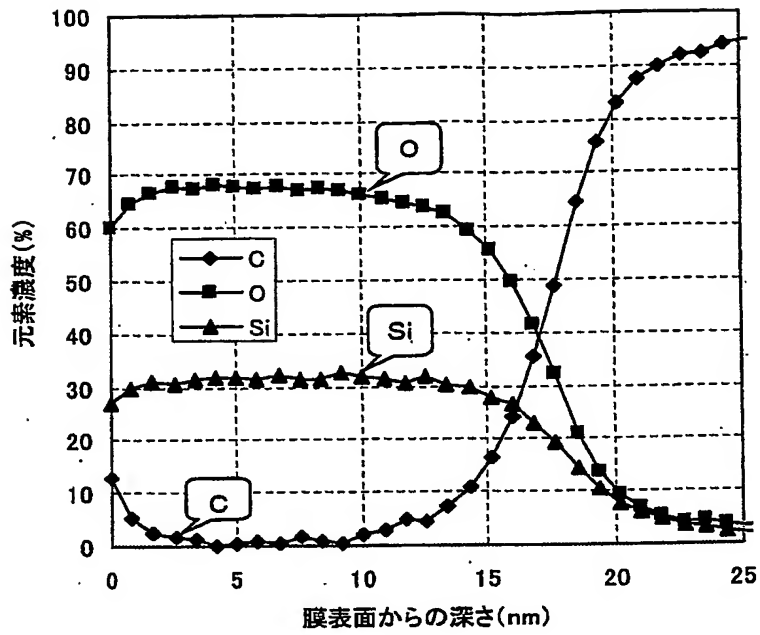
【図 4】



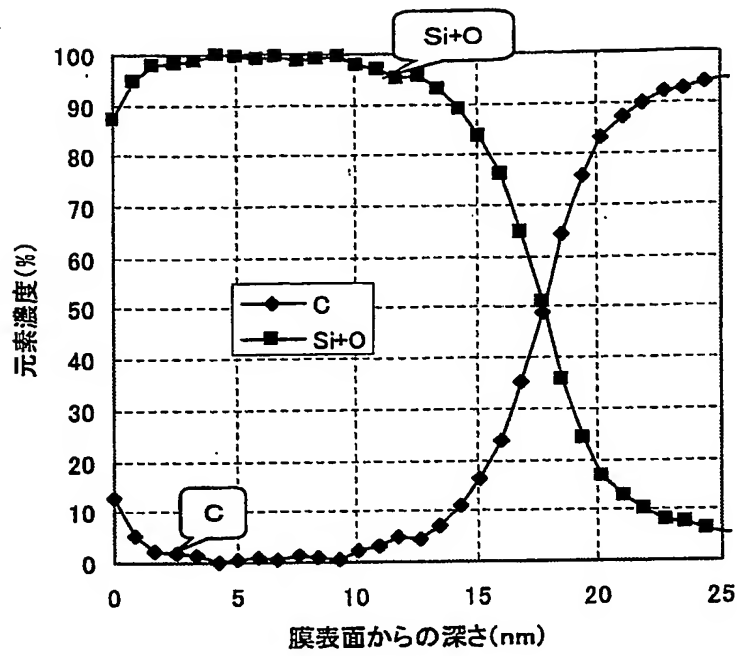
【図 5】



【図 6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 剥離等の問題がなく、耐久性に優れ、且つ水分に対するバリアー効果にも優れたプラズマCVD法による蒸着膜を提供する。

【解決手段】 有機金属化合物と酸化性ガスとを反応ガスとして用いてのプラズマCVD法により基体表面に形成された蒸着膜において、該蒸着膜は、基板側に位置するバリアー層領域と、該バリアー層領域表面に位置する外表面保護層領域とを有しており、前記有機金属化合物に由来する金属元素(M)、酸素(O)及び炭素(C)の3元素基準で、前記バリアー層領域は、(M+O)濃度が外表面保護層領域よりも高く、且つ該バリアー層領域と外表面保護層領域の界面部分で(M+O)濃度が実質上連続的に変化しているとともに、前記外表面保護層領域は、(C)濃度が15元素%以上であることを特徴とする。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 2 0 6 7 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 7 6 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区内幸町 1 丁目 3 番 1 号

氏 名

東洋製罐株式会社